

Керамика и композиты

- Что такое керамика?
- Формование и спекание
- Виды функциональной керамики
- Керамические материалы с диэлектрическими, магнитными, оптическими, химическими и ядерными функциями.
- Перспективные керамические композиты.

Керамика

Керамика – неметаллический поликристаллический материал (обычно получаемый спеканием порошков)

- «неметаллический» - оксиды, карбиды, нитриды и пр.
- «поликристаллический» - зерна микронного размера (иначе – область наноматериалов),
- «материал» - наличие связей (перешейков, границ) между зернами, определенные механические свойства (обычно - но не всегда – твердость, хрупкость, достаточно высокая плотность)
- «получаемый спеканием» - спекание – лишь один из способов (традиционных), возможно использование кристаллизации, ударного пресования...

НЕ керамика – прессованные порошки металлов, стекло и аморфные материалы, аэрогели, ситаллы, стекловата, асбесты, монокристаллы, прессованные гранулярные пластмассы

Микроструктура

Грубая (5-30% пор)

Высокопористая (~30% пор)

Тонкая керамика (<5% пор)

- строительные материалы, огнеупоры
- теплоизоляционные материалы,
- художественная (фарфор, фаянс), функциональная (пьезо-, сегнето-, магнитная, термоэлектрическая, сверхпроводящая, изоляционная, оптическая...)

Свойства керамики определяются:

- физическими свойствами кристаллитов,
- размером и формой (анизотропией и пр.), кристаллитов,
- природой связи между кристаллитами,
- присутствием пор, жидких фаз и пр.

Преимущество керамики:

- относительно простые и выгодные методы получения из порошков (спекание),
- уникальные свойства керамики и керамических композитных материалов

Классификация по составу

(силикатная керамика)

Алюмосиликатная,

$\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ($T_{\text{пл}}(\text{SiO}_2) \sim 1715^\circ\text{C}$, ($T_{\text{пл}}(\text{Al}_2\text{O}_3) \sim 2060^\circ\text{C}$, ($T_{\text{пл}}(\text{SiO}_2\text{-}60\%\text{Al}_2\text{O}_3) \sim 1850^\circ\text{C}$ (муллит), эвтектики муллит – SiO_2 при 1595°C , муллит- Al_2O_3 при 1840°C)

-кремнеземистая ($>80\% \text{SiO}_2$), кварцевая (чистый SiO_2), динасовая (добавки оксида кальция, оксидов железа),

- $x\text{SiO}_2 - (1-x)\text{Al}_2\text{O}_3$, увеличенная прочность и термостойкость, **огнеупоры, художественная керамика**

-корундовая ($>90\% \text{Al}_2\text{O}_3$) – высокая плотность вплоть до 1500°C , предел прочности: сжатие – 4 ГПа, изгиб – 1 ГПа, прозрачный Al_2O_3 (0.2% MgO), **тигли, подложки, радиодетали, изоляция, огнеупоры**

Другие оксиды,

-кордиеритовая, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$,

-цирконовая, ZrSiO_4 ,

-сподуменовая, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$,

- $>80\% \text{MgO}$ (добавки CaO , Cr_2O_3 , Al_2O_3) – **огнеупоры, изоляторы, носители для катализаторов**

Классификация по составу

(огнеупорная керамика)

Керамика	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	Тугоплавкий металл
Карбид гафния HfC	~4150	
Карбид тантала TaC	3850	
Графит C	3800*	
Карбид циркония ZrC	3520	
Карбид ниобия NbC	3500	
	3370	W
Нитрид тантала TaN	3350* (?)	
Борид гафния HfB ₂	3250	
Карбид титана TiC	3120	
Оксид тория ThO ₂	3110	
Борид циркония ZrB ₂	3060	
Борид тантала TaB ₂	3000	
	2996	Ta
Борид титана TiB ₂	2980	
Карбид вольфрама WC	~2850	
Оксид магния MgO	2798	
Оксид циркония ZrO ₂	2770	
Нитрид бора BN	2730*	
	2622	Mo
Оксид бериллия BeO	2570	
Карбид кремния SiC	2500	
Циркон ZrO ₂ ·SiO ₂	2495	
	2468	Nb
Карбид бора B ₄ C	2450	
Оксид алюминия Al ₂ O ₃	2050	
Оксид хрома Cr ₂ O ₃	1990	
Торстерит 2MgO·SiO ₂	1830	Cr
Муллит 3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	1810	
	1800	Ti
	1772	Pt
Оксид кремния (кristобалит)	1715	
Оксид титана TiO ₂	1605	
	1554	Pd
	1527	Fe
	1490	Co
	1455	Ni

* Вещество сублимирует.

Материалы тиглей,

-оксиды - Al₂O₃, MgO, ZrO₂ (YSZ), BeO
R₂O₃ (R=Y, Nd, стабилизация спекания 0.5-1% TiO₂)

-сложные системы – BaZrO₃,
(аэрогели)

Тугоплавкая керамика,

-нитриды BN, AlN, Si₃N₄, сиалоны
Si₃N₄+Al₂O₃, Y-Zr-O-N,
-карбиды Si, Ti, Nb, W.

Температуры плавления, °C:

SiC(~2700), Si₃N₄ (1900), BN (~3000),
B₄C (~2350), NbB₂ (2900), **HfC (3890)**,
HfN(3305), TaN(3350), **TaC (3880)**, ZrC
(3540) – высокая прочность, электро и
теплопроводность, огнеупорность,
химическая стабильность (без O₂) –

конструкционные материалы,
огнеупоры, высокотемпературные
нагреватели, металлообработка

Классификация по составу

(магнитная и электротехническая керамика)

Оксиды IV и V группы,

- TiO_2 , ZrO_2 (YSZ, стабилизация оксидами иттрия или кальция), титанаты, цирконаты, ниобаты, танталлаты Ba, Sr, Pb, K, Na, титанат-цирконат свинца (PZT) – высокая плотность, необходимые диэлектрическая проницаемость и тангенс потерь, пьезоэлектроника и радиотехника, ионная проводимость и датчики кислорода (ZrO_2)

- Al_2O_3 , MgO, SiO_2 - электроизоляция

Ферриты,

-шпинели, ферриты Ni, Co, Mn, Ca, Mg, Zn, Li – магнитопроводы, сердечники, устройства памяти

Силициды,

- MoSi_2 , сопротивление $\sim 200 \text{ мкОм} \cdot \text{см}$, устойчивость в окислительной атмосфере до 1650°C – электронагреватели

Высокотемпературные сверхпроводники,

-перовскиты (и структуры срастания) $\text{REEBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (2212, 2223) – токовводы, ограничители предельно допустимого тока, сверхпроводящие ленты, соленоиды, магнитная левитация

- MgB_2

Классификация по составу (ядерные функции)

Изоляция,

- теплоизоляция - Al_2O_3 , SiO_2 , в плазменной камере – SiC , Si_3N_4 ,
- ограничители плазмы – SiC , Al_2O_3
- окна плазменной камеры – Al_2O_3 , BeO
- электроизоляция – Al_2O_3 , MgO , SiO_2

Ядерное топливо,

- UO_2 , UC , UN , PuO_2
- оболочка тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов) – SiC , Si_3N_4

Замедление и отражение нейтронов,

- замедлители и отражатели нейтронов – BeO , ZrO_2 , Be_2C
- нейтронная защита – B_4C , HfO_2 , Sm_2O_3

Формование и спекание

Цель – получение механически прочного изделия заданных геометрических размеров за счет предварительного механического компактирования (формования, прессования, шликерного литья) полидисперсного порошка и придания ему определенной формы, а также последующей (высокотемпературной) обработки сформированной заготовки путем спекания, реакционного спекания, микроволновой обработки, кристаллизации из расплава и пр.

Подготовка порошков – подвод механической энергии, создание ансамбля кристаллитов заданного гранулометрического состава.

Формование – подвод механической энергии, придание формы, формирование пространственного ансамбля кристаллитов для спекания

(промежуточные стадии – сушка, отжиг органических связующих)

Спекание – подвод тепловой энергии, «фиксация» формы, образование перешейков между кристаллитами, рост кристаллитов, уменьшение пористости

Подготовка порошков (помол)



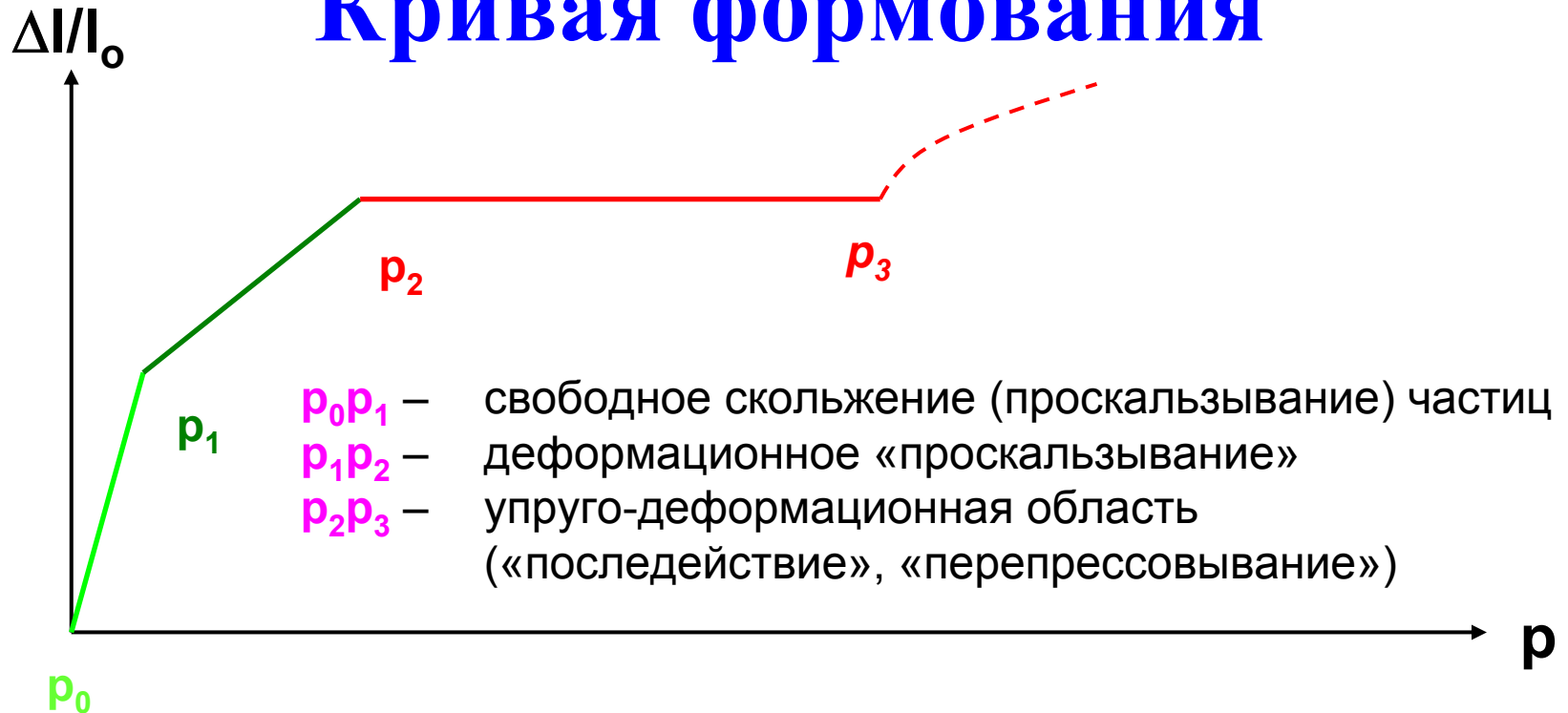
Промышленность:

- турбомельницы
- шаровые мельницы
- вибромельницы
- струйные мельницы

Лаборатории:

- мельницы планетарного типа
- дезинтеграторы
- криодиспергирование

Кривая формования

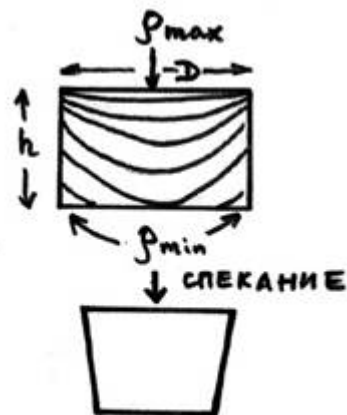
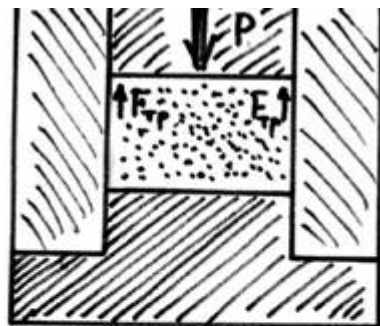


Процессы:

- укладка частиц, смещение, скольжение частиц
- разрушение агрегатов частиц, «мостиков», «арок»
- деформация

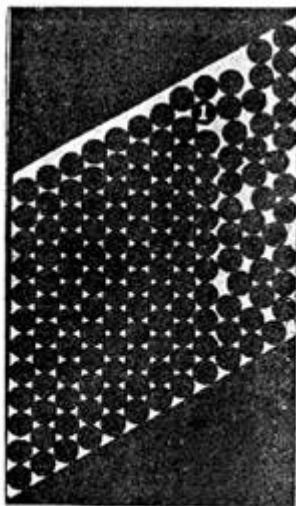
Практическое определение p_2 — по упругому последствию

Одноосное прессование

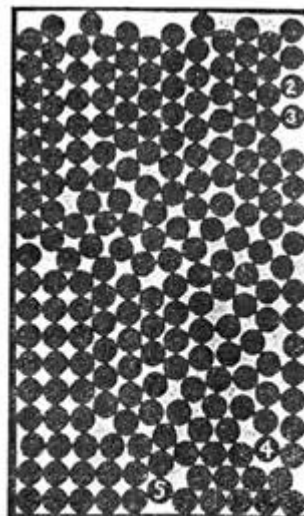


ПРАВИЛА:

$$1) \frac{h}{D} = \frac{1}{3} \quad 2) \rho_{\text{отн}} \geq 60\%$$



Угол в 60° вызывает плотную упаковку, нарушенную у правой стенки.



Прямой угол ведет к простой кубической упаковке (см. левый нижний угол). Такая упаковка, однако, не сохраняется вдоль бокса.

Улучшение процесса формования

Химическое модифицирование поверхности порошков

Изменение свойств поверхности частиц и реологических свойств прессуемой массы

- смазки
- связки (клеи – ПАВ, ...)
- пластификаторы (парафин, ...)
- суммарное воздействие (шликерное литье для получения изделий сложной формы)

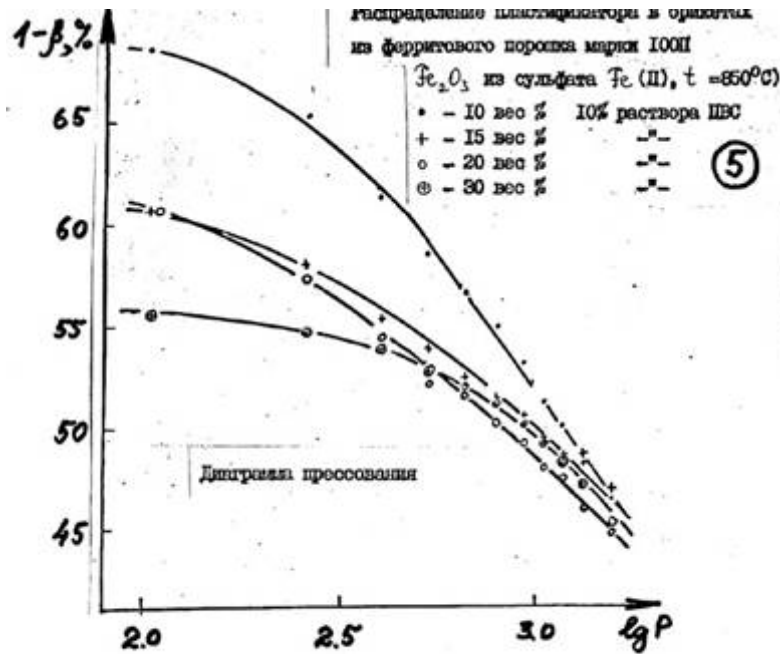
Механическое модифицирование порошков и агрегатной структуры

- оптимальное время помола
- ультразвуковое диспергирование
- криодиспергирование
- двойное брикетирование

Изменение методов формования

- двуосное формование
- всестороннее обжатие
- «теплое» формование
- вакуумное формование
- виброукладка
- горячее изостатическое прессование в газостатах

Органические связующие



Содержание ПВА <5 масс.%



Диаграмма давление — объем для пяти сортов порошка меди различной крупности

По оси абсцисс дана средняя прочность в продольном направлении. Цифры на кривых означают крупность частиц в микронах.

Спекание

Спекание – уплотнение поликристаллических веществ при термообработке (Исключение – уменьшение плотности при аномальном росте зерен при рекристаллизации, например - керамических и «литых» образцов Bi2212 ВТСП при «спекании» за счет роста длинных игольчатых кристаллов)

Процессы, протекающие при спекании (повышение прочности и плотности):

- Уменьшение объема пор,
- Увеличение площади контакта между кристаллитами,
- Рост зерен, изменение их формы и укладки

Основной вклад в движущую силу – уменьшение свободной энергии межфазных границ σ (кристалл-газ, жидкость-кристалл, кристалл-кристалл):

$$\sigma = \sigma_{\text{хим}} + \sigma_{\text{напр.}} + \sigma_{\text{эл}} + \sigma_{\text{стр}} + \sigma_{\text{адс.}}$$

- «хим» - разность химических потенциалов, реакционное спекание,
- «напр» - пространственные дефекты (дислокации и пр. в перешейке)
- «эл» - электронные составляющие (уровни Ферми)
- «стр» - форма, огранка, размер кристаллов

Основные механизмы спекания

-**Жидкостное** спекание: плавни, минерализаторы, эвтектики, перитектики (стягивание частиц за счет высокого радиуса кривизны жидкостной прослойки – перешейка между частицами, быстрый диффузионный перенос компонентов через жидкость, рекристаллизация кристаллитов, изменение реологических свойств во время спекания – ползучесть и пр., часто - понижение температуры спекания)

-**Твердофазное** спекание (пластическая деформация частиц (обычно эффективен при приложении внешнего давления), испарение-конденсация – перемещение вещества с поверхности к вогнутой поверхности перешейка между кристаллитами и его «залечивание» – может протекать практически без усадки, диффузионный перенос вещества через перешеек – важно наличие Пространственных и точечных дефектов)

-Спекание **под давлением** («горячее прессование»)

-**Реакционное** спекание (протекание химической реакции и образование новых фаз)

Описание процесса припекания

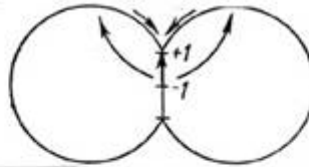


Диаграмма химических потенциалов, вызванных напряжением, схематически представленным на рис. 2 (стрелки показывают движение атомов при диффузии, в результате которой образуется шейка).

$$\left(\frac{x}{R_0}\right)^n = A \cdot \tau \quad (3)$$

Основные уравнения, описывающие кинетику припекания монокристаллических сферических частиц

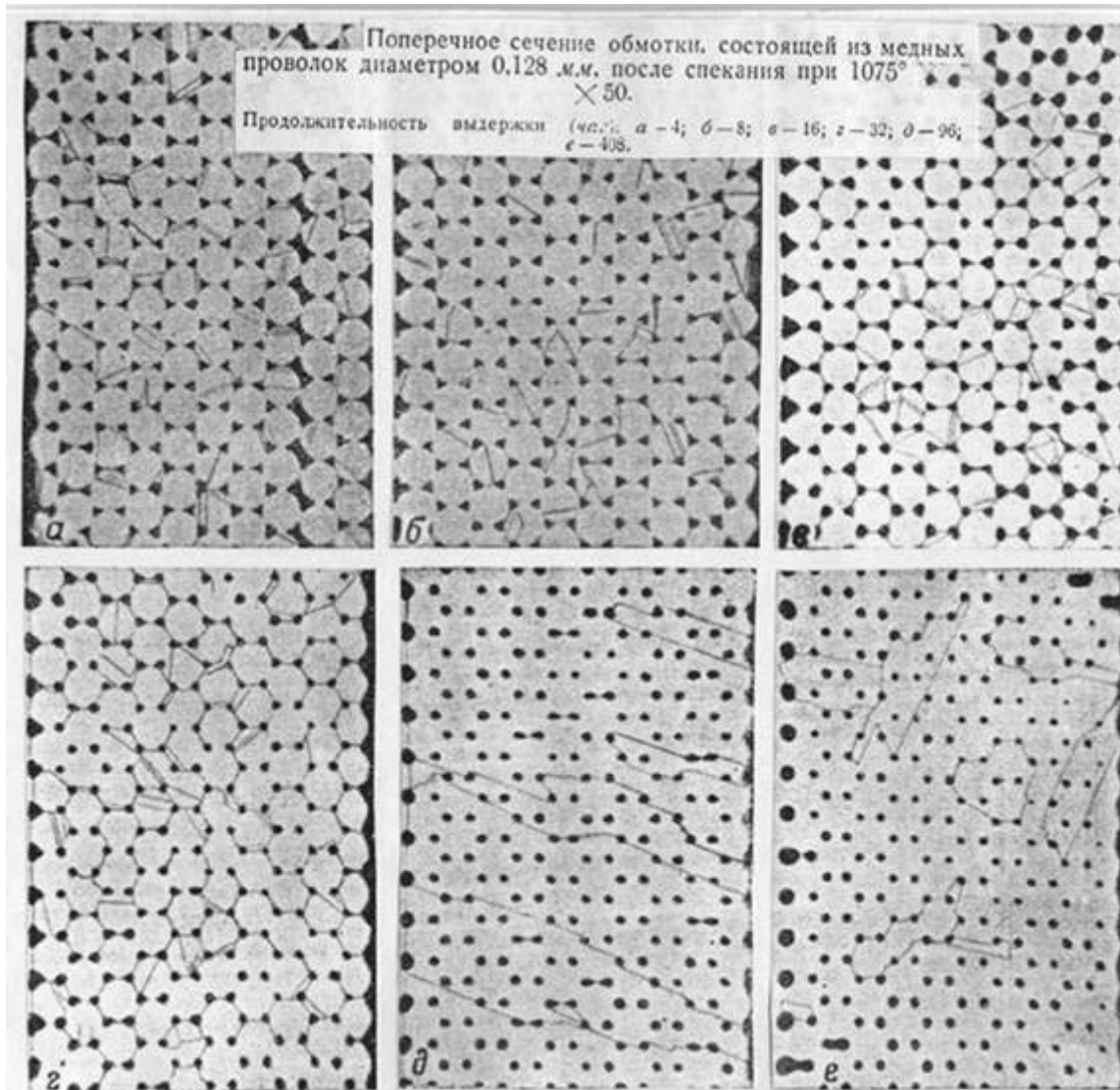
Механизмы	$(x/R_0)^n = A \cdot \tau$	
	n	A
Вязкое течение	2	$\frac{3}{2} \frac{\alpha}{R_0 \eta}$
Объемная диффузия	5	$\frac{20\pi\alpha\Omega D_0}{R_0^3 kT}$
Поверхностная диффузия	7	$\frac{28\alpha\Omega D_s \delta_s}{R_0^4 kT}$
Перенос вещества через газовую фазу при малых давлениях инертного газа	3	$\left(\frac{18}{\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{m}{kT}\right)^{3/2} \frac{\alpha P_0}{d^2 R_0^2}$

Пр и м е ч а н и е. В таблице приняты следующие обозначения: R_0 — начальный радиус частиц; x — радиус контактного перешейка; α — удельная поверхностная энергия; η — коэффициент вязкости; Ω — объем одной вакансии; D_0 — коэффициент объемной диффузии атомов (ионов); D_s — коэффициент поверхностной диффузии атомов (ионов); δ_s — эффективная толщина поверхностного слоя; m — масса атома (ионов); d — плотность вещества в конденсированной фазе; P_0 — парциальное давление пара вещества в объеме пор; k — постоянная Больцмана; T — температура.

Интенсификация диффузионного спекания

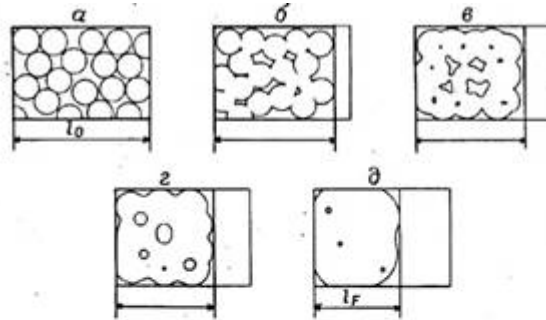
- Повышение **степени измельчения** исходного материала (*увеличение общей величины поверхности раздела фаз, уменьшение радиуса выпуклых участков, рост избыточной поверхностной энергии, уменьшение расстояний между источниками и «поглотителями вакансий»*)
- Применение исходных материалов в **«активном» состоянии** (*механоактивация и пр., ведущие к увеличению концентрации дефектов и размера кристаллитов, использование неравновесных модификаций фаз*)
- Введение добавок, образующих **твердые растворы** с основным компонентом (*создание повышенной концентрации вакансий*), изменение газовой атмосферы для повышения дефектности твердой фазы (*анионные вакансии*)
- Введение добавок, влияющих на **рост кристаллитов** (*увеличивающих скорост роста или, наоборот, предотвращающих вторичную рекристаллизацию*)

Эволюция микроструктуры



**Спекание медной
проволоки,
образование
упорядоченной
системы пор**

Стадии спекания



(8)

Последовательные стадии спекания прессованного образца, состоящего из сферических частиц, от начального (l_0) до конечного (l_F) размера.
 а — механический контакт частиц; б — образование перешейков; в — образование закрытых пор; г — округление пор; д — исчезновение пор.

Таблица Характеристические показатели степени в кинетических уравнениях, описывающих начальные стадии спекания^а

Механизм массопереноса	Рост перешейков	Линейная усадка	Дифференциальное уравнение	Закон подобия
	$x = kt^m$	$\alpha = \frac{\Delta l}{l_0} = kt^n$	$\dot{\alpha} = k\alpha^n$	$\frac{t_2}{t_1} = \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^{p-q}$
Испарение из выпуклых пор и конденсация на вогнутых перешейках	1/3	—	—	3—1
Поверхностная диффузия	1/7	—	—	7—3
Вязкое или пластическое течение	1/2	1	0	2—1
Диффузия по границам зерен с образованием вакансий	1/4	1/2	-1	—
Диффузия по границам зерен посредством движения вакансий	1/6	1/3	-2	6—2
Объемная диффузия к перешейкам	1/5	2/5	-2/3	5—2

^а Таблица дает набор показателей степени m , характерных для данного типа массопереноса, который определяет рост перешейков (радиус x) и экстраполированную линейную усадку α (пропорциональную изменению расстояния между центрами частиц).

При жидкофазном спекании:

1. Перегруппировка частиц путем взаимного проскальзывания
2. Перенос материала через жидкую фазу, при этом насыщение жидкой фазы происходит за счет растворения мелких частиц и контактных участков, химических потенциал которых повышен из-за напряжений и пр.
3. Образование жесткого скелета, залечивание пор

Механизм вязкого течения

Условие: изолированная пора радиуса R_0 расположена в изотропной ньютоновской среде, деформация происходит при сколь угодно малых напряжениях и скорость деформации пропорциональна первой степени напряжений.

При малых давлениях $p \ll 2\gamma/R_0$, γ - поверхностная энергия, при условии равенства работы сил внутреннего трения понижению свободной энергии поверхности залечиваемой поры:

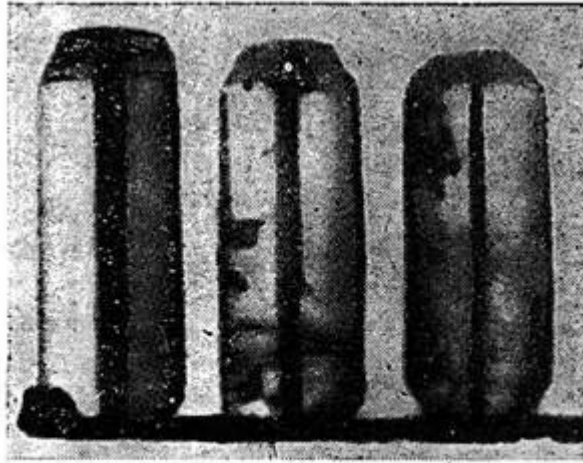
$$R = R_0 - \gamma t / \eta \text{ (уравнение Френкеля)}$$

η - коэффициент вязкости. При $p \gg 2\gamma/R_0$, $R = R_0(1 - p t / 2\eta)$

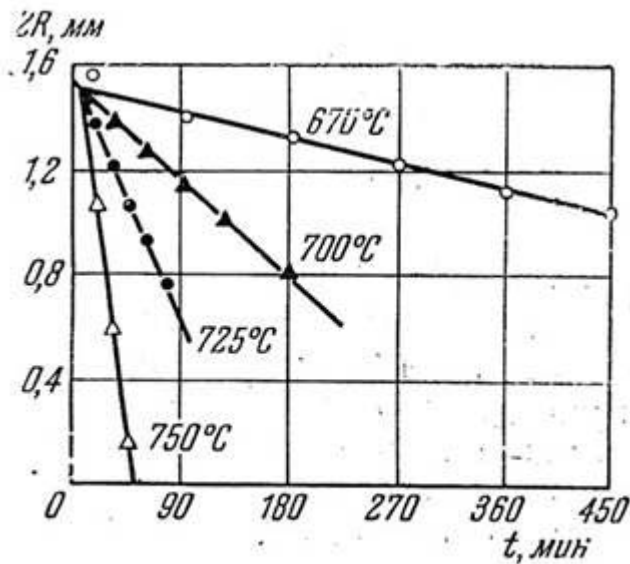
Время полного залечивания пор:

$$t = (2 \eta / p) \ln (1 + R_0 p / 2 \gamma)$$

Стеклянный капилляр



**Залечивание
капилляра при отжиге**



Диффузионное растворение пор

Условие: сферическая пора в кристаллическом веществе как капля пустоты + формула Томсона для зависимости равновесного давления пара от радиуса кривизны. Вблизи поверхности поры равновесная концентрация вакансий C_{ve} повышена по сравнению с плоской поверхностью на величину

$$\Delta C = (2\gamma / R) [V_e C_{ve} / kT]$$

(следствие: поглощение мелких пор крупными)

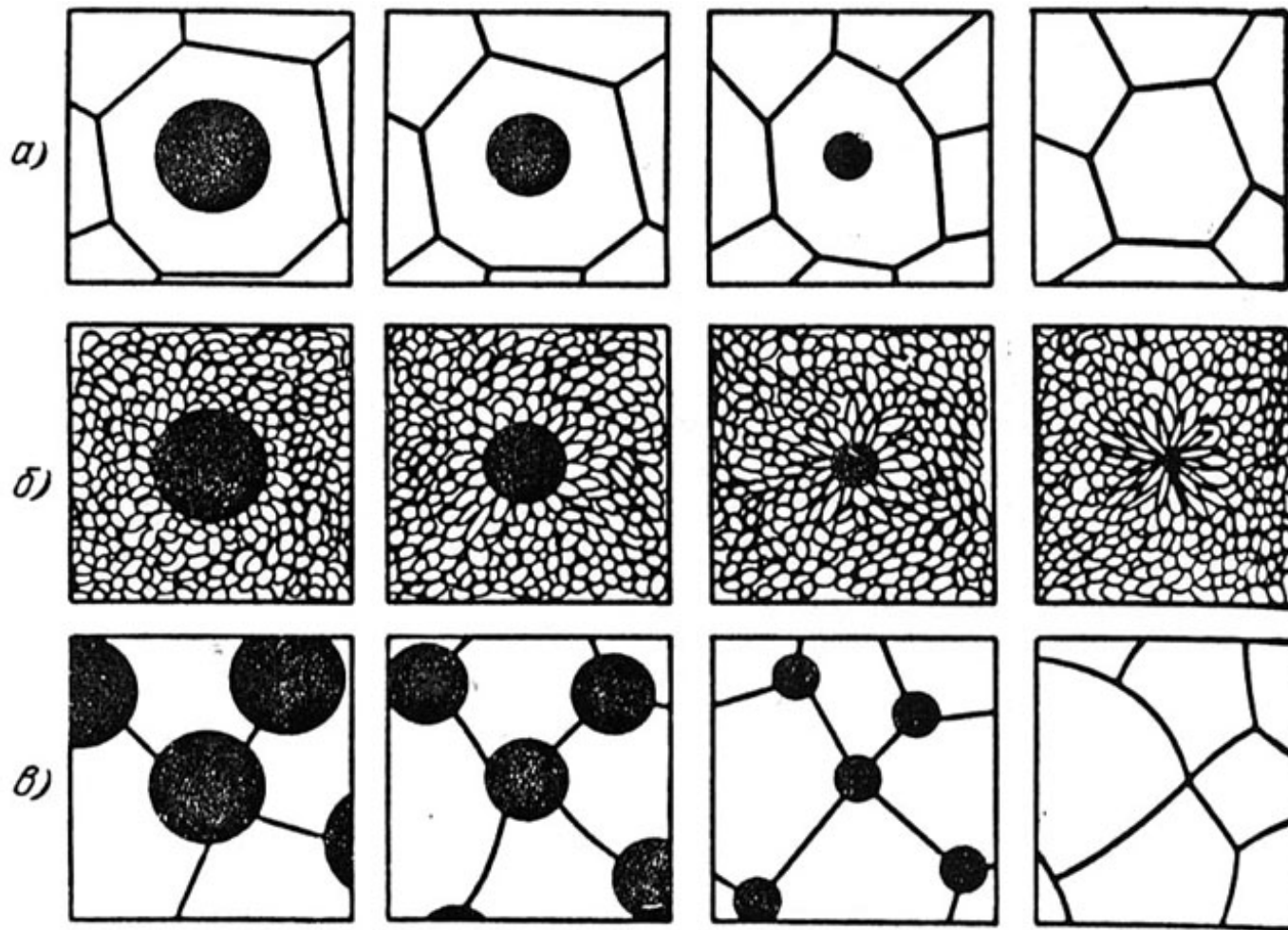
Между плоской поверхностью и внутренней частью пористого тела устанавливается градиент концентрации вакансий, что эквивалентно обратному потоку атомов и приводит к зарастанию пор:

$$dR/dt = (2 \gamma / R^2) (a^3 / kT) D \text{ (уравнение Пинеса),}$$

$$\text{полное залечивание пор: } t = (R_0^3 / a^3) [kT / (6 D \gamma)]$$

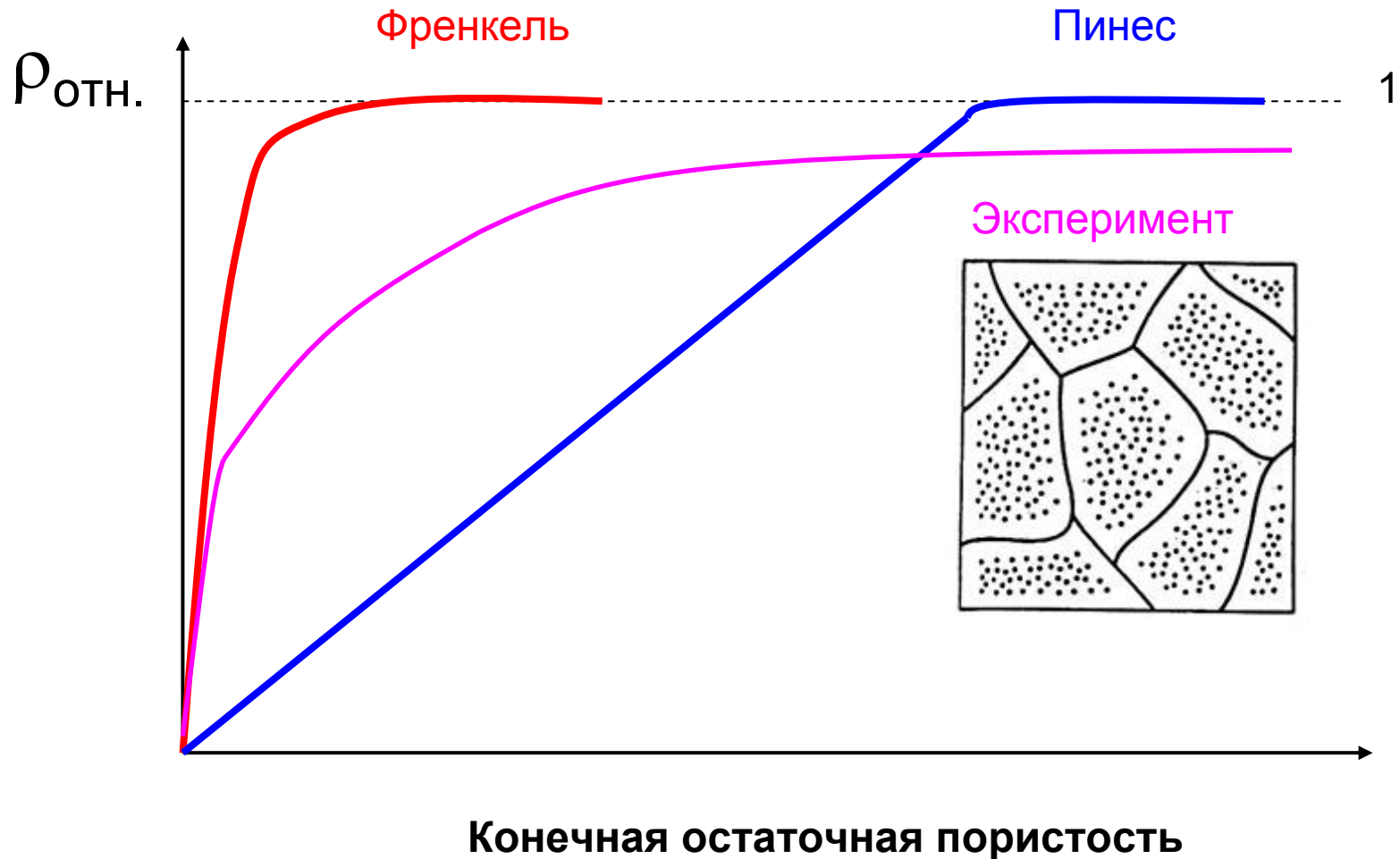
a – параметр решетки, D – коэффициент самодиффузии.

Залечивание пор



Схемы залечивания изолированной поры: *a)* $\gamma \ll 1$; *б)* $\gamma \gg 1$; *в)* $\gamma \approx 1$.

Реальная кривая спекания



Рост кристаллитов

$$dL/dt = K / L,$$

L – линейный размер,

t – время,

K - const

$$L^n_i - L^n_0 = Kt \text{ (уравнение де Бурке)}$$

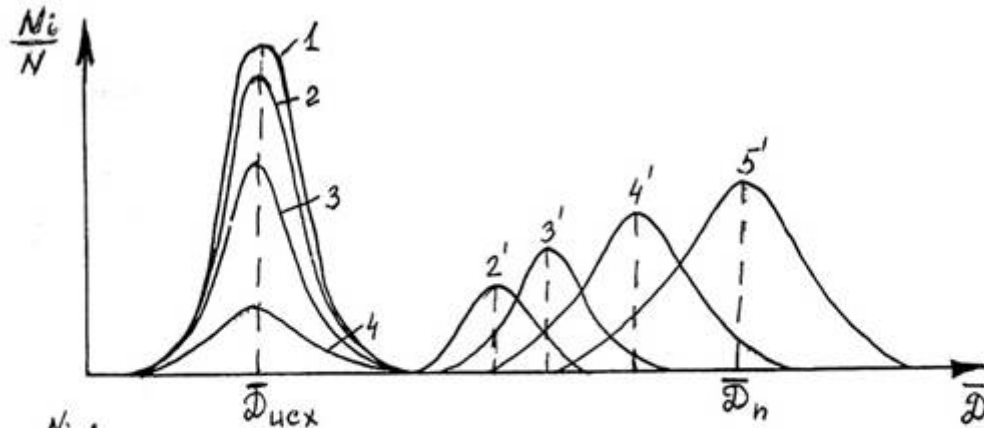
$n=2$ – движущая сила: межфазная энергия границ зерен

$n=3$ – торможение на порах (или перенос в-ва через газовую фазу при $p=2\gamma/L_n$, γ - уд.пов.энергия, L_n – диаметр пор)

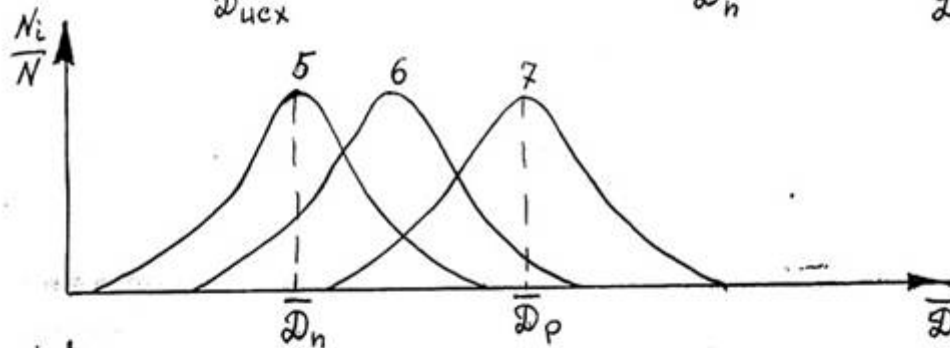
$n=4$ – объемная диффузия (или перенос через газовую фазу при $p=\text{const}$)

$n=5$ – поверхностная и граничная диффузия

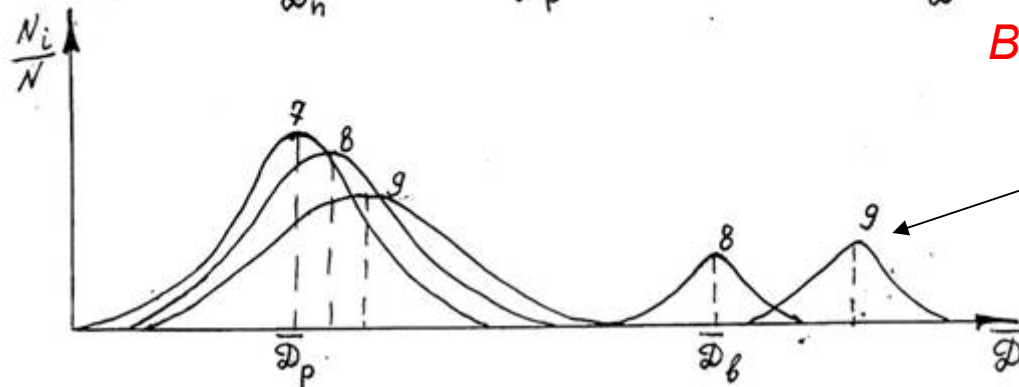
Стадии роста кристаллитов



Первичная...



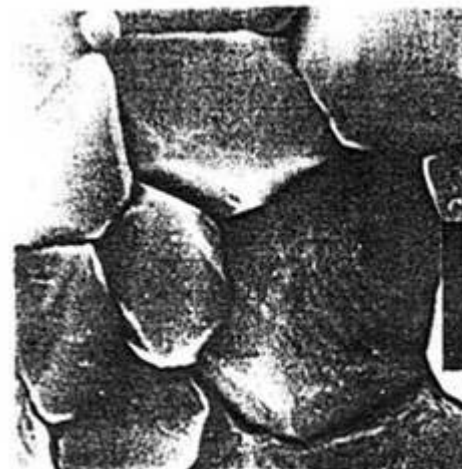
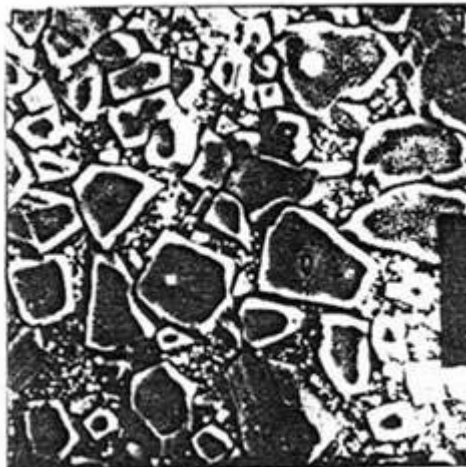
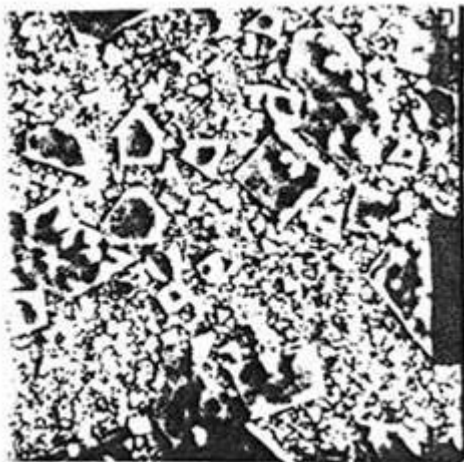
Собирательная...



Вторичная рекристаллизация

Аномальный рост зерна,
падение плотности керамики

Примеры микроструктур



Формальное описание усадки

$$dV/dt = -B * N * V \text{ (уравнение Ивенсена),}$$

V – текущий объем пор, V_0 – начальный объем пор, N – концентрация дефектов

$$dN/dt = -A N^2$$

$$A = a \exp(-E_a/RT)$$

$$B = b \exp(-E_b/RT)$$

$$\ln(V/V_0) = -b/a \exp(-\Delta E / RT) \ln(aV_0 \exp(-E_a/RT) t + 1)$$

$$V = V_0 (q m t + 1)^{-1/m}$$

q – скорость усадки в начальный момент спекания,
 m – интенсивность падения скорости в процессе спекания

Композиты

Принцип **химического и физического соответствия** – отсутствие деградации свойств матрицы за счет загрязнения посторонними химическими элементами или при образовании дефектов, ухудшающих функциональные свойства (*взаимная химическая инертность, отсутствие фазовых переходов, соответствие коэффициентов термического расширения и пр.*)

- микрочастицы и глобулы в матрице,
- слоистые композиты,
- армирующие нити,
- трехмерная сетка и пр.

МАТРИЦА

полимеры
углерод

металл
металл
керамика

Al_2O_3
 TiC
 ThO_2
керамика

НАПОЛНИТЕЛЬ

стекловолокна
углеродное волокно

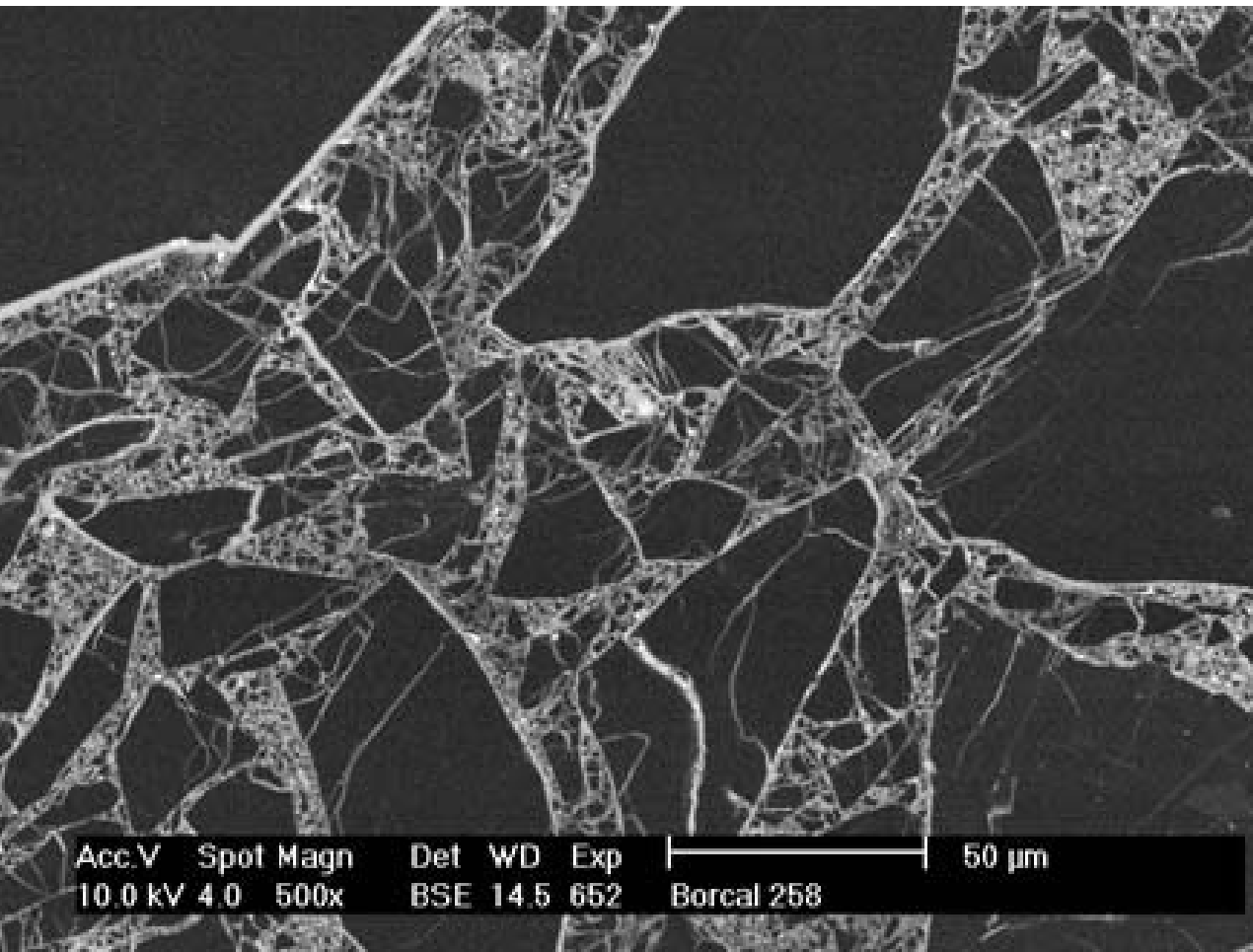
оксид металла
керамика (керметы)
металл (ультракерметы)

Cr , $W-Cr$
 Ni , Cr
 Mo
керамика

СВОЙСТВА

высокая прочность
низкая плотность,
высокая теплопроводность,
огнеупорность ($\sim 2000^\circ C$)
дисперсионное упрочнение
жаропрочность, твердость
повышенная прочность,
теплопроводность
(газовые турбины)
(износостойкость)
(эмиссионные катоды)
ВТСП (пиннинг), огнеупоры

Кермет



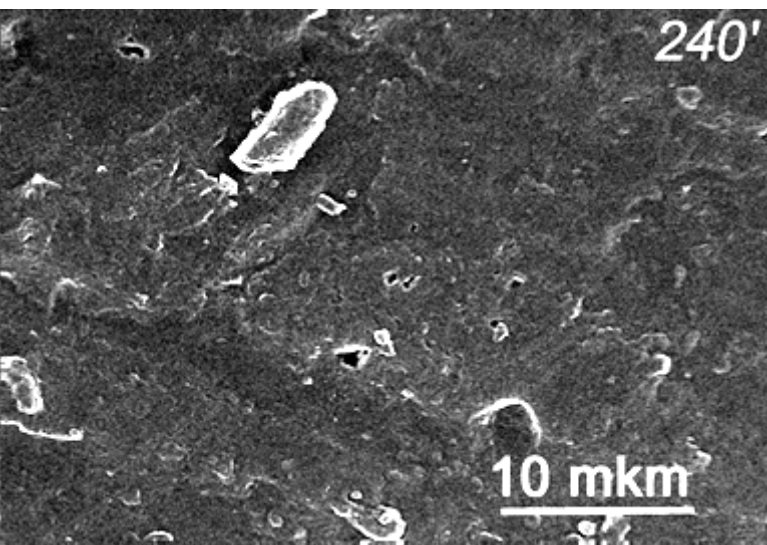
**WC, TaC, BC
TiC-Co
(Cr, Bi, W, Mo,
Fe, Al...)**

*твёрдость
карбидов +
вязкость
металла*

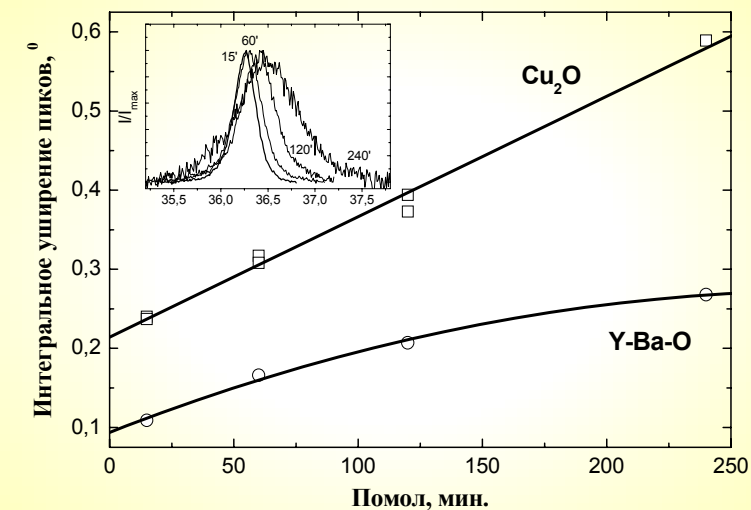
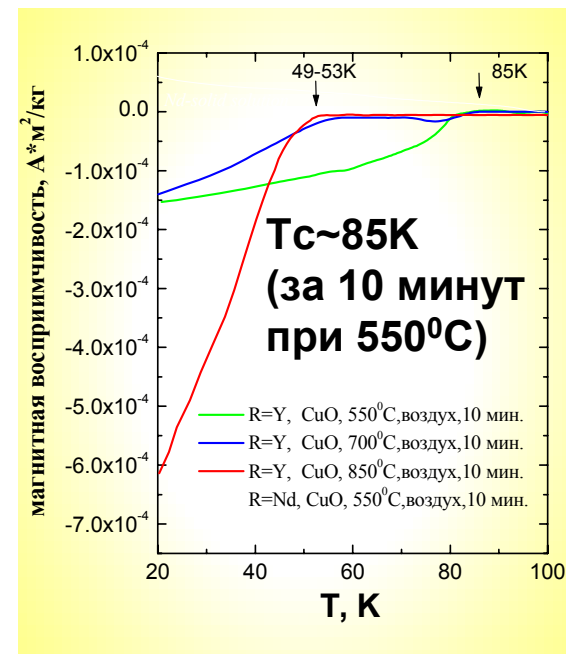
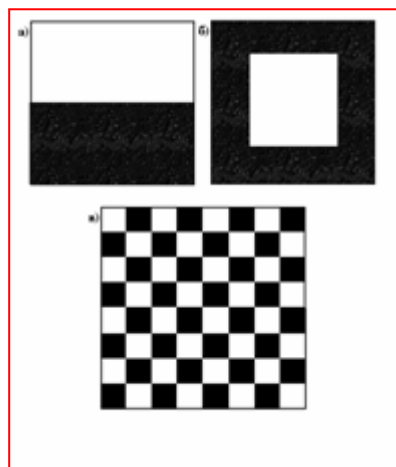
- Износоустойчивость
- Удароустойчивость
- Термоустойчивость

Карбид бора в алюминии

Реакционное спекание ВТСП

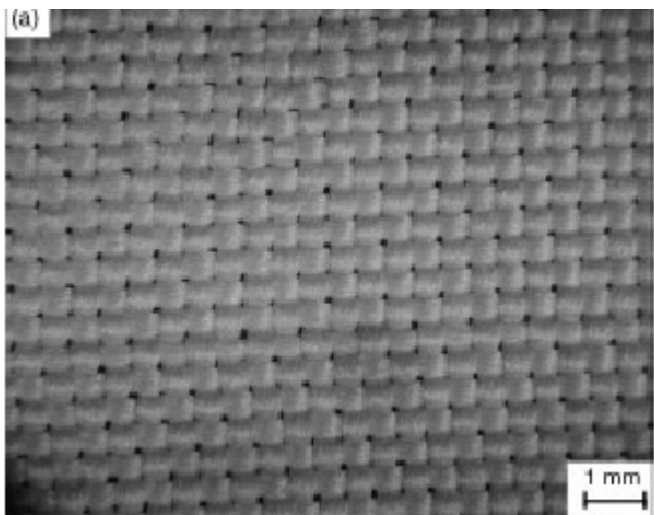


**«Теплое»
прессование,
контакты**

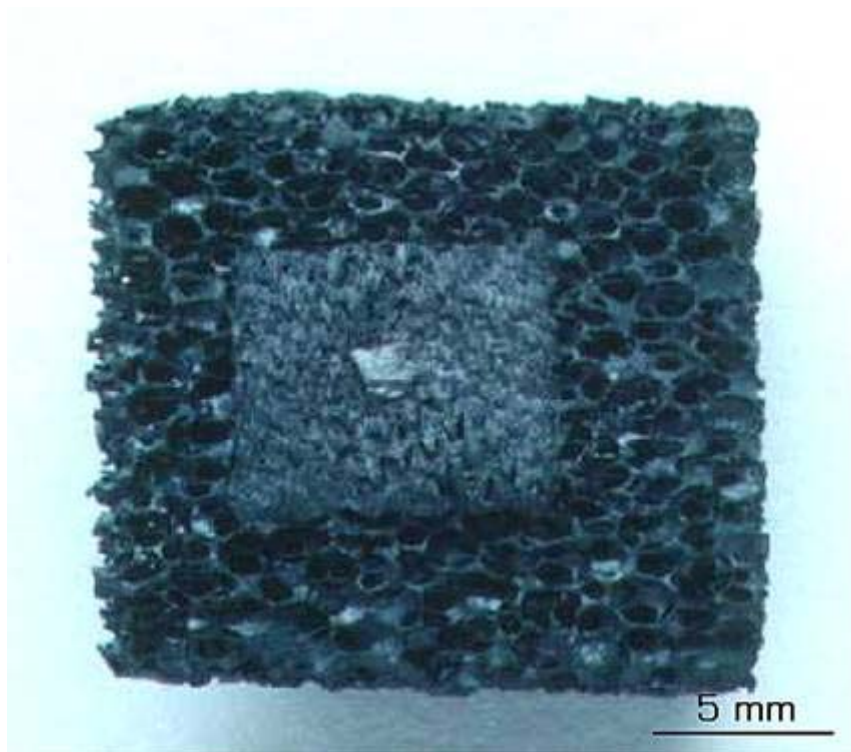


**Помол,
механо-
активация**

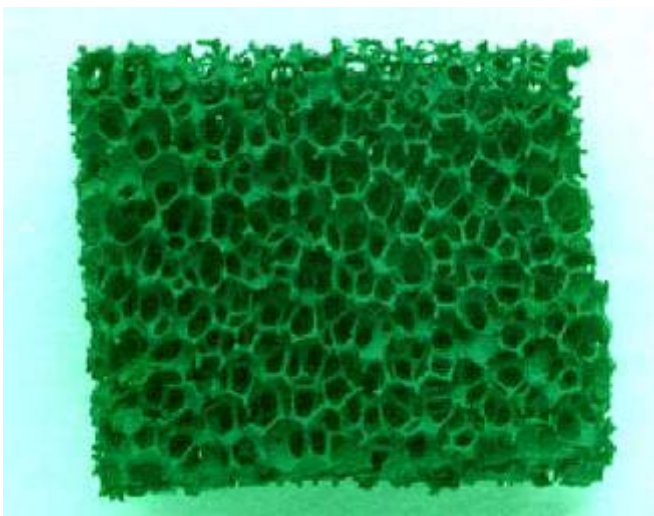
Пенокерамика (Superfoams, ACCESS e.V.)



2D оксидная ткань



ВТСР-керамика



3D керамическая пена

Пенополимер (матрица) –
Заливка оксидным («нано») порошком в связке –
Выжигание органических компонент реплики –
Спекание (пропитка расплавом, кристаллизация)

Литература

1. Ю.Д.Третьяков. Твердофазные реакции.М.: Химия, 1978.
2. Yu.D.Tretyakov, N.N.Oleynikov, O.A.Shlyakhtin, Cryochemical Technology of advanced materials, Chapman & Hall, London, 1997, 319 p.
3. Б.Е.Левин, Ю.Д.Третьяков, Л.М.Летюк. Физико-химические основы получения, свойств и применения ферритов. М.: Металлургия, 1979.
4. А.Вест. Химия твердого тела. М.: Мир, 1988, т.1,2
5. О.Уайэтт, Д.Дью-Хьюз, Металлы. Керамики. Полимеры., М.: Атомиздат, 1979
6. У.Д.Кингери. Введение в керамику. М.: Изд-во лит-ры по строительству, 1967, 494 с.
7. Химическая технология керамики и огнеупоров, под. ред. П.П.Будникова и Д.Н.Полубояринова, М.:из-во лит-ры по строит., 1972, 551 с.
8. Я.Е.Гегузин, Физика спекания, М.: Наука, гла.ред. ф.-м. лит, 1984, 311 с.

Контрольные вопросы

1. Какие типы оксидной и неоксидной керамики Вы знаете (классы по составу и функциональным свойствам)?
2. Что такое конструкционная керамика, фаянс, огнеупоры, глазурь?
3. Назовите «классические» типы керамических композитных материалов.
4. Какие существуют основные методы получения керамических материалов, в том числе – сложной формы?
5. Какие известны основные механизмы спекания керамики (краткое описание)?